Beiträge zur Kenntnis

der

Sulfocamphylsäure und Isolauronolsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Carl Meyer

aus Hamburg.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse 3

1895.

Beiträge zur Kenntnis

der

Sulfocamphylsäure und Isolauronolsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Carl Meyer

aus Hamburg.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse 3

1895.

Meinen teuren Eltern
in Dankbarkeit und Liebe
gewidmet.

Auch an dieser Stelle möchte ich mir erlauben, Herrn Prof. Dr. W. Koenigs, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Prof. Dr. Adolf Ritter von Baeyer, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546008_0140

Theoretischer Teil.

In jenem Zweige der Chemie, welche wir als organische oder als Chemie der Kohlenstoffverbindungen zu bezeichnen pflegen, hat sich schon seit langer Zeit eine Zweiteilung als zweckmässig erwiesen. Man hat die Verbindungen mit einer offnen Kette von aneinander gereihten Kohlenstoffatomen, deren Zahl fast unbegrenzt zu sein scheint, die aliphatischen oder Verbindungen der Fettreihe, in Gegensatz gestellt zu denjenigen, in denen eine Ringbildung mehrerer, aber nur in beschränkter Anzahl mit einander in Bindung stehender Kohlenstoffatome stattgefunden hat. Letztere Gruppe belegt man gewöhnlich aus historischen Gründen mit dem Namen der „aromatischen Verbindungen".

Sind zwar beide Körperklassen durch ihr Verhalten gegen viele Reagentien wesentlich von einander verschieden, so ist es andererseits sehr wohl möglich, Übergänge von dem einen Gebiete in das andere aufzufinden und auszuführen. Namentlich leicht gelingt es, von den Fettkörpern synthetisch zu den Benzolabkömmlingen zu gelangen.

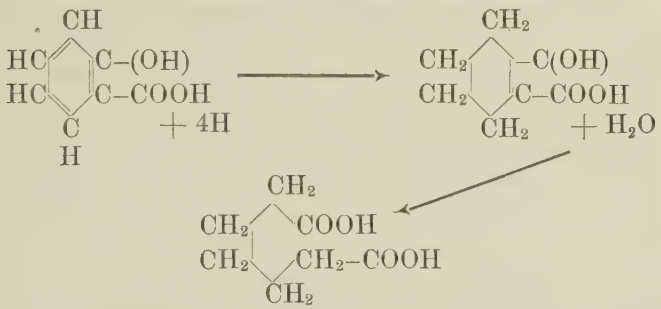
Eine Reihe älterer Beispiele dieser Art finden wir in dem Auftreten von Benzol beim Durchleiten des Acetylens durch glühende Röhren, in der Bildung des Mesitylens aus Allylen und ähnlicher homologer Produkte;

Propargylsäure liefert Trimesinsäure, die Destillation von Aceton mit verdünnter Schwefelsäure ist als Darstellungsmethode für Mesitylen gebräuchlich, Brenztraubensäure verwandelt sich beim Kochen mit Barytwasser in Uvitinsäure, endlich condensiert sich Phenylisocrotonsäure beim Erhitzen unter Wasserspaltung zu α-Naphtol.

Diese verhältnismässig nicht zahlreichen Methoden haben namentlich in den letzten Jahren eine bedeutende Erweiterung erfahren: der durch Natrium auf Bernsteinsäureester entstehende Succinylobernsteinsäureester ist als ein Benzolderivat erkannt und gibt durch Brom oxydiert einen Dioxyterephtalsäureester, das Condensationsprodukt aus 3 Molekülen Natriummalonsäureester liefert nach v. Baeyer bei der Kalischmelze Phloroglucin, Ortho-Diketone der Fettreihe lassen sich durch Kochen mit Alkali unter intermediärer Bildung von Chinogen in Chinone überführen.

Mit den hier gegebenen Belegen ist nun keineswegs die Zahl der bisherigen Entdeckungen erschöpft, vielmehr sind noch viele, recht glatte Übergänge bekannt. Weniger regelmässig und übersichtlich verläuft umgekehrt die Spaltung des Benzolkernes. Nur vereinzelt hat man beobachtet, dass die 6 Kohlenstoffatome desselben erhalten bleiben. Die Bildung der Acetobuttersäure und Acetylcrotonsäure aus Resorcin ist ein Beweis hierfür, während die Entstehung der Trichlorphenomalsäure aus Benzol oder Chinon lehrt, dass noch 5 Kohlenstoffatome an einander gekettet sind. Endlich sei noch erwähnt, dass, abgesehen von stets entstehenden Mengen von Oxalsäure, die sich bei keiner Sprengung durch Oxydation ganz umgehen lassen, auch häufig noch 4 Kohlenstoffatome erhalten bleiben; so entsteht Dioxyweinsäure aus Brenzcatechin durch Einwirkung von salpetriger Säure, Phenol wird von Permanganat zu inaktiver Weinsäure oxydiert.

Interessante Umwandlungen erleiden auch die hydrierten cyclischen Verbindungen, deren Studium namentlich in der neuesten Zeit durch v. Baeyer, Bamberger und Einhorn wieder aufgenommen ist. Durch Reduction der aromatischen Körper wird zwar noch in den meisten Fällen das cyclische Kohlenstoffskelett bestehen bleiben, obschon die Eigenschaften der erhaltenen Produkte fast gänzlich auf einen aliphatischen Charakter hindeuten, aber auch Sprengungen des Ringes zur offenen Kette sind öfter beobachtet worden. So liefert beispielsweise, wie Einhorn und Willstätter[1]) gefunden haben, die Salicylsäure bei der Reduktion mit Natrium in amylalkoholischer Lösung die Pimelinsäure, wobei als Zwischenprodukt die Bildung einer Tetrahydrosalicylsäure anzunehmen ist, wie sich durch folgende Formeln ausdrücken lässt:



Bamberger gelangte vom Tetrahydronaphtylamin durch Oxydation zur Adipinsäure.

Dieser hydrierte Sechs-Kohlenstoffring, oder kürzer Hexamethylenring genannt, ist häufig Gegenstand synthetischer Darstellungsmethoden gewesen und verdient ganz besonderes Interesse, weil Abkömmlinge desselben in der Natur sehr verbreitet sind und in der Chemie der Pflanzen eine wichtige Rolle spielen.

---

1) Ber. XXVII, 331.

Von kettenartig konstituierten Körpern ausgehend ist es vor allem W. H. Perkin jr. gewesen, der die Entstehung hydrierter ringförmiger Gebilde nicht nur mit 6, sondern auch mit 3, 4 und 5 Kohlenstoffatomen gelehrt hat, ja man kennt sogar Verbindungen mit 7 Atomen Kohlenstoff in ringartiger Anordnung. In sehr eleganter Weise hat Dieckmann[1]) aus dem Adipinsäureester mittelst Natrium die Carbonsäure eines Ketopentamethylens erhalten. E. Knoevenagel[2]) ist es sogar geglückt, aus den 1,5-Diketonen der Fettreihe, im speziellen Falle aus Isobutylidendiacetessigester unter dem Einflusse von Alkalien einen Körper zu gewinnen, der in mancher Beziehung einem Naturprodukt sehr ähnlich ist, es war dies der sogen. Meta-Campher.

Die natürlichen Campherarten, sowie die schlechthin als Terpene bezeichneten, ungemein zahlreichen und häufig vorkommenden Pflanzenöle stehen nämlich im nahen genetischen Zusammenhang mit den erwähnten hydrierten Ringsystemen, lassen sich aber andererseits durch geeignete Mittel in rein aromatische, nicht hydrierte Verbindungen überführen. In den meisten Fällen gelangt man bei diesen Prozessen zum Cymol, einem p-Methyl-isopropylbenzol, das sich aus dem Campher durch wasserentziehende Mittel leicht herstellen lässt, bisweilen aber schon in manchen Naturerzeugnissen fertig gebildet sich vorfindet. Das Carvon hingegen, der Hauptbestandteil des Kümmelöles, gibt Carvacrol, ein Hydroxylderivat des Cymols.

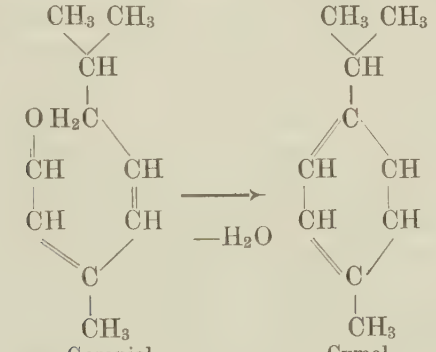
Bis vor kurzem kannte man gar keine ätherischen Öle mit offner Kohlenstoffkette. Erst das nähere Studium des Geranials, des Citrals liess in ihnen das Vorhandensein einer solchen erkennen. Gleichzeitig ist aber bei diesen Substanzen das Bestreben bemerkbar, mit grosser

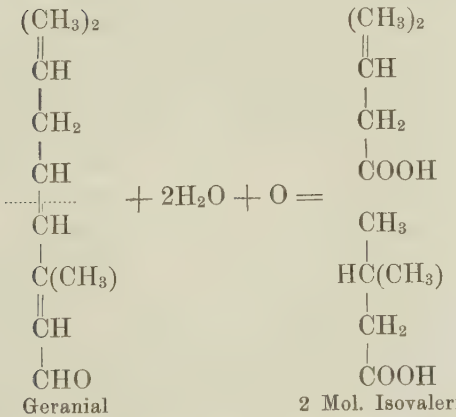
1) Ber. XXVII, 102.

2) Ber. XXVI, 1085. Ann. chem. 281 ff.

Leichtigkeit in Terpene oder in nicht hydrierte Benzolabkömmlinge überzugehen.

Das Geranial hat man sich daher, fussend auf die beobachtete Thatsache, dass es unter Wasseraustritt Cymol liefert, andererseits durch Oxydation an Stelle einer der nachgewiesenen doppelten Bindungen in Isovaleriansäure gespalten wird, etwa folgendermassen konstituiert zu denken:





Andererseits findet auch bei manchen der eigentlichen Terpene eine Aufspaltung des Ringes statt, wie Baeyer und Manasse [1]) bei der Einwirkung von Nitroso-

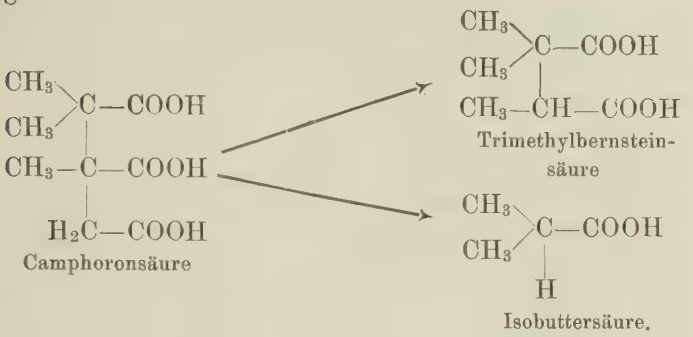
1) Ber. XXVII, 1912.

chlorid auf Menthon zeigen konnten. Manasse und Rupe[1]) erhielten durch Oxydation von Menthon eine Methyladipinsäure und vermochten so die Richtigkeit einer früheren Untersuchung von Semmler[2]) über das Pulegon und dessen Spaltungsprodukte zu bestätigen.

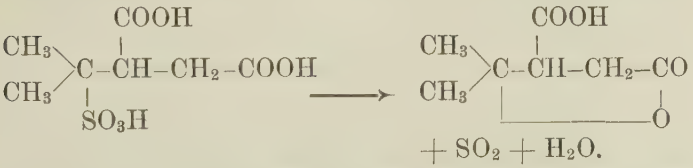
Was nun den Campher selbst betrifft, so ist es bis heute trotz der eifrigsten Bestrebungen hervorragender Chemiker nicht möglich gewesen, demselben eine Formel beizulegen, die dessen Eigenschaften durchaus gerecht wird. Die in letzter Zeit viel diskutierte „Campherformel nach Bredt" findet wohl gegenwärtig die meiste Anerkennung. Zweifellos liegt dem Campher, und darüber sind die verschiedensten Anschauungen einig, ein ringförmiger Kohlenstoffcomplex zu Grunde. Dieses Gerüst bleibt in vielen Derivaten vollkommen erhalten, indessen veranlassen starke Reaktionswirkungen, wie in erster Linie die Oxydation, eine Sprengung. Das erste Oxydationsprodukt, die Camphersäure, enthält zwar wahrscheinlich noch einen Tetra- oder Pentamethylenring, der nach Bredt ebenfalls im Campher schon vorliegt, zeigt jedoch in ihrem Verhalten den Charakter einer aliphatischen Verbindung mit offner Kette. Noch deutlicher wird dieses durch die Bildung der weiteren Oxydationsprodukte, der Camphoronsäure, einer Trimethyltricarballylsäure und der hieraus entstehenden Trimethylbernsteinsäure und Isobuttersäure, wie Bredt[3]) nachwies. Durch Oxydation von Camphersäure mit schwefelsaurer Chromlösung gelangte Koenigs[4]) zu der gleichen Trimethylbernsteinsäure, über deren Constitution kein Zweifel möglich ist. Die Zersetzung der

1) Ber. XXVII, 1818.
2) Ber. XXV, 3515.
3) Ber. XXVI, 3047.
4) Ber. XXVI, 2337.

Camphoronsäure lässt sich durch folgendes Schema wiedergeben:



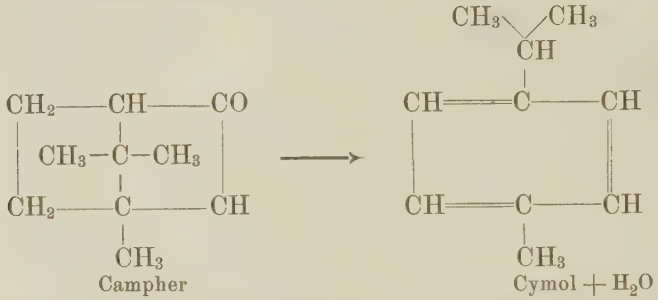
Aus derselben Atomgruppierung , wie sie in den eben erwähnten Säuren vorliegt, erklärt sich auch die Entstehung der Dimethylmalonsäure, wie solche von Koenigs und Hoerlin[1]) bei der Oxydation der Sulfocamphylsäure mit Salpetersäure beobachtet ist. Als gleichzeitiges Oxydationsprodukt, welches sogar in überwiegender Menge auftritt, entsteht eine ebenfalls fette, schwefelhaltige Säure, welche als Sulfoisopropylbernsteinsäure erkannt wurde und bei der Destillation im Vacuum Terebinsäure lieferte.



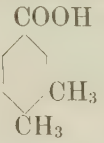
Nicht minder interessant und für Rückschlüsse zur Konstitution geeignet ist die Bildung rein aromatischer Verbindungen bei manchen Prozessen. Dass sich Cymol durch wasserentziehende Mittel aus Campher bildet, ist

1) Ber. XXVI, 2045.

bereits oben erwähnt. Nach Bredt[1]) findet bei diesem Vorgang „eine Aufrichtung“ der Isopropylgruppe statt unter Lösung des Pentamethylenringes und Verschiebung eines Wasserstoffatomes:

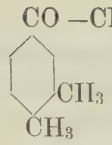


Ein Isomeres dieses Cymols, das sogen. Metacymol oder ein Methylmetaisopropylbenzol erhielten Armstrong und Miller[2]) im Jahre 1883, als sie statt des bis dahin verwendeten Phosphorpentasulfids oder =Oxyds zur Wasserentziehung Chlorzink anwandten. Sie konnten den gewonnenen Körper leicht identifizieren mit einer Substanz, die Kelbe[3]) beim Destillieren der „Harzessenz“ erhalten und richtig erkannt hatte. Neben diesem m-Cymol fanden sich von anderen Kohlenwasserstoffen noch Dimethylaethylbenzol, dessen relative Stellung der Seitenketten durch die Oxydation zur Para-Xylylsäure



klargestellt war. Zu derselben Säure führte auch ein Keton, welches von Armstrong und Kipping[4]) durch Auflösen von Campher in koncentrierter, reiner Schwefelsäure dargestellt und als Acetyl-

1) Ber. XXVI, 3052.
2) Ber. XVI, 2255.
3) Ann. chem. 210, 1.
4) Journ. chem. soc. 63, 75 (93/94).



orthoxylol angesprochen wurde. Die gleiche Verbindung hatte bereits Claus[1]) unter dem Namen Orthoxylylmethylketon durch die Synthese zugänglich gemacht. Bei der Oxydation mit Salpetersäure bildete sich neben der erwähnten p-Xylylsäure noch die zweibasische Xylidinsäure $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$.

Ein Derivat des Camphers bezw. der Camphersäure, die Sulfocamphylsäure, die sich nach allen Erfahrungen als eine ungesättigte, zweibasische, echte Sulfosäure zu erkennen gibt, lässt sich ebenfalls in aromatische Körper umwandeln. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. W. Koenigs unterzog ich die Säure einer genaueren Untersuchung und möchte darüber, sowie über das bisher schon Bekannte in Folgendem kurz berichten.

Man hatte bis jetzt der Sulfocamphylsäure die Formel $C_9H_{16}SO_6$ zuerteilt, ohne nähere Anhaltspunkte für die Bindung des sechsten Sauerstoffatomes zu haben. Die Literaturangaben verzeichnen 2 Moleküle Krystallwasser, die bei 100° entweichen. Ich fand nun, dass die bei dieser Temperatur getrocknete Säure bei weiterem Erhitzen auf 106—108° im Toluolbade ein drittes Molekül Wasser verliert, eine Beobachtung, zu der ich durch die Analyse der Ester der Sulfocamphylsäure geführt wurde, da die gefundenen Zahlen stets auf die Ester einer Säure $C_9H_{14}SO_5$ stimmten. Diese Formel findet eine erfreuliche Bestätigung durch eine Notiz von W. H. Perkin jr.[2]), der gleichfalls auf diesem Gebiete thätig ist. Dieser Forscher analysierte das Sulfobromid der Sulfocamphylsäure und fand dafür die empirische Zusammensetzung $C_8H_{12}SO_2BrCOOH$, also ein Derivat der

1) Journ. pract. Ch. 41, 409.

2) Proceedings of the Chemic. Soc. Nr. 147, 16 (94/95).

Säure $C_9H_{14}SO_5$. Aus dem erhaltenen Körper liess sich durch Erhitzen auf etwa 160° eine bromierte, schwefelfreie Säure gewinnen, die nach der Bromentziehung mit alkoholischem Kali eine Säure $C_9H_{12}O_2$ vom Schmelzpunkt 105° lieferte.

Früher angestellte Versuche im Verein mit einigen neueren bewiesen, dass beim Schmelzen mit Kali oder Natron stets mehrere isomere Säuren $C_9H_{12}O_2$ entstehen, deren Trennung nicht leicht gelingt; indessen konnte neben einer bei 108° schmelzenden Verbindung eine solche vom Schmelzpunkt 148° isoliert werden, eine Säure, die bereits von Kachler[1]) erhalten war, aber seither nicht wieder gewonnen werden konnte.

Auf die mannigfaltigsten Weisen hat man von der Sulfocamphylsäure ausgehend neue Körper erhalten. Auf ganz verschiedenen Wegen ist der der Sulfosäure und anderen Derivaten zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff C_8H_{14} vom Siedepunkt 108—110° dargestellt. Damsky[2]) gewann ihn neben einem Keton durch Destillation des Ammoniaksalzes der Sulfocamphylsäure mit Salmiak. Ich entdeckte eine recht glatte Methode in der Spaltung der Sulfosäure mit einer 25 prozentigen Phosphorsäurelösung im Einschlussrohr bei einer Temperatur von 170—190° unter Zusatz von etwas Baryt. Bei der Bildung dieses Kohlenwasserstoffes ist also eine Eliminierung der Sulfo- und Carboxylgruppe erfolgt. Es ist auch möglich, die Sulfogruppe allein zu beseitigen und zu einer einbasischen Säure von der Formel $C_9H_{14}O_2$ zu gelangen.

Nach Versuchen von Koenigs und Hoerlin[3]) findet diese Abspaltung des schwefelhaltigen Restes bei der trocknen Destillation statt; zweckmässiger und zu

1) Ann. chem. 169, 178.
2) Ber. XX, 2959.
3) Ber. XXVI, 811 ff.

verbesserter Ausbeute führend verläuft dieser Vorgang unter dem Einflusse überhitzten Wasserdampfes bei etwa 170°. Diese, Isolauronolsäure genannte Säure, isomer der von Worringer[1]) durch Destillation des camphansauren Baryums bei 200° erhaltenen Lauronolsäure, hatte ebenfalls bereits Perkin in Händen, als er die trockene Sulfocamphylsäure destillierte. Die so gewonnene Säure stellt ein lockeres, weisses Pulver dar und ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 135°.

Nach einer gefl. Privatmitteilung des Herrn Prof. W. A. Noyes und nach einer kürzlich erschienenen Notiz[2]) erhielt jener Chemiker dieselbe Säure auf eine ganz andere Weise. Er stellte zunächst aus dem Camphersäureimid durch Erwärmen mit Natronlauge die β-Campheraminsäure dar. Letztere nach der Reaktion von Hofmann mit Brom und Alkali behandelt, gibt Dihydroaminocampholytsäure und aus dieser entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure die bereits von Walker aufgefundene Campholytsäure. Diese zeigt die Eigenschaft, dass, wenn sie mit verdünnter Schwefelsäure kurze Zeit erwärmt oder in der Kälte längere Zeit in Berührung bleibt, sie in die feste isomere Verbindung $C_9H_{14}O_2$ vom Schmelzpunkt 133,5° übergeht. Auch Walker[3]) hatte bereits diese Säure in Händen und gewann sie neben der Campholytsäure durch Elektrolyse des Natriumsalzes des sauren Camphersäureesters; er gab ihr den Namen Camphothetsäure. Die von Noyes erhaltene Verbindung, die er als cis-Campholytsäure bezeichnet, zeigt alle Eigenschaften der von mir dargestellten Säure. Die Schmelzpunkte differieren zwar ein wenig, jedoch schmolzen

1) Ann. chem. 227, 27.

2) Ber. XXVIII, 552 cf. auch Americ. Chem. Journ. 16. S. 309 ff. und S. 505.

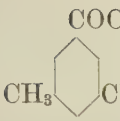
1) Journ. Chem. Soc. 63, 498 ff.

beide Säuren, wie ich durch Vergleich mit einer Herrn Prof. Koenigs freundlichst übersandten Probe konstatieren konnte, an meinem Thermometer gleichzeitig bei 135°. Ich überzeugte mich ferner auch, dass die Säure beständige einbasische Salze lieferte.

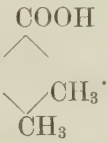
Ich stellte mit demselben Körper, den ich mir nach der oben erwähnten Dampfmethode bereitet hatte, einige weitere Versuche an. Selbstverständlich lässt sich auch hieraus mittelst Phosphorsäure der Kohlenwasserstoff C_8H_{14} erhalten, wobei natürlich nur Kohlensäure abgespalten wird.

Ich oxydierte dann die Isolauronolsäure vorsichtig und langsam unter Eiskühlung mit Permanganat und konnte aus der Oxydationsflüssigkeit leicht eine schön krystallisierte, gelb gefärbte Säure $C_9H_{12}O_3$ von fast gleichem Schmelzpunkt (132°) isolieren. Zwar ist es bisher nicht gelungen, dieselbe ihrem Verhalten nach endgiltig zu charakterisieren, indessen geht aus ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften, wie z. B. die Bildung von Hydrazon und Oxim zeigt, deutlich hervor, dass hier entweder eine Keto- oder eine Aldehydsäure vorliegt. Welchen von beiden Arten sie zuzurechnen ist, ist, wie gesagt, noch nicht entschieden, jedoch sprechen mehrere Reaktionen für ihre Aldehydnatur: so wird sie beim Kochen mit fixen Alkalien verharzt, schon in der Kälte reduziert sie ammoniakalische Silberlösung, färbt aber fuchsinschweflige Säure nicht.

Diese Säure erleidet nun eine interessante Condensation unter der Wirkung von konzentrierter Schwefelsäure. Kurze Zeit damit erwärmt, hat sie sich zu einer in Wasser beinahe unlöslichen Verbindung verändert, deren Verhalten durchaus dem einer aromatischen Säure entspricht. Von den Säuren, die hier in Betracht kommen konnten, war es einerseits die Mesitylensäure



, andererseits die mit ihr isomere Pa-

raxylylsäure 

. Für das Vorhandensein der letzteren hat das nähere Studium der Säure, Krystallwassergehalt mehrerer Salze, so viel Beweismaterial ergeben, dass kein Zweifel mehr an der Identität beider Körper vorhanden ist. Obschon der Schmelzpunkt der von mir erhaltenen Verbindung um wenige Grade höher liegt, als er von den Entdeckern [1]) der p-Xylylsäure angeführt ist, so möchte ich mich dadurch trotzdem nicht beirren lassen, zumal auch andere Chemiker, die teilweise auf völlig verschiedene Methoden die p-Xylylsäure gewannen, die gleiche Erfahrung machten.

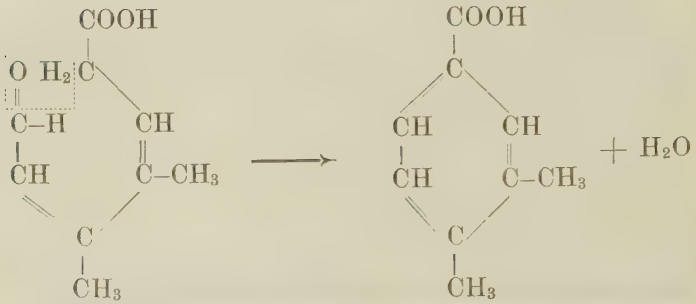
Der Übergang aus der Keto- oder Aldehydsäure, die einstweilen der kürzeren Bezeichnung wegen Isolauronsäure genannt werden möge, lässt sich leicht erklären, wenn man annimmt, dass das dritte, nicht der Carboxylgruppe angehörende Sauerstoffatom sich mit zwei Wasserstoffatomen einer Methyl- oder vielleicht Methylengruppe unter Austritt von einem Molekül Wasser vereinigt unter Schliessung eines Sechsringes. Vergleicht man die empirische Zusammensetzung der beiden Säuren, so wird die Bildungsweise sofort klar.

$$\underset{\text{Isolauronsäure}}{C_9H_{12}O_3} = \underset{\text{p-Xylylsäure}}{C_9H_{10}O_2} + H_2O.$$

Vielleicht hat man sich die Structur der Isolauronsäure so vorzustellen, wie nachstehendes Bild zeigt:

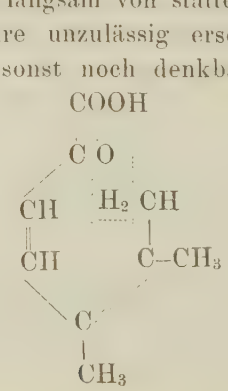
---

1) Fittig und Laubinger, Ann. chem. 151, 275, geben den Schmelzpunkt 163° an; ich beobachtete 165 –166° (Schmelzpunkt der isomeren Mesitylensäure) vergl. damit Lellmann und Benz, Ber. XXIV. 2115, Armstrong und Miller, Ber. XVI, 2255.



Es ist damit auch der durch die doppelten Bindungen angezeigten Unbeständigkeit gegen Permanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur Rechnung getragen.

Ich hoffte die noch bestehenden Bedenken beseitigen zu können durch Untersuchung der aus der Isolauronsäure entstehenden Reduktionsprodukte; die Trennung der neben einander entstehenden Substanzen ist aber noch nicht genau genug ausgeführt, da sie nur sehr schwierig zu bewerkstelligen ist. Jedenfalls ist die Existenz einer Oxysäure nachgewiesen, der höchst wahrscheinlich die Formel $C_9H_{16}O_3$ zukommt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich nämlich ein Lacton vom Schmelzpunkt 47—49°, das sich durch Barytwasser umgekehrt wieder in die Säure vom Schmelzpunkt 143° überführen lässt. Immerhin geht die Bildung des Lactons so langsam von statten, dass die Annahme einer γ-Oxysäure unzulässig erscheint. Die für die Isolauronsäure sonst noch denkbare Konstitution einer



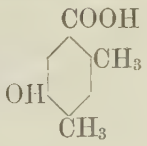
Ketosäure, wie ist durch die Be-

obachtung der Bildung einer Oxysäure durch Reduction nicht mehr zulässig, da nur eine α-Oxysäure entstehen könnte, diese aber kein Lacton liefert oder wenigstens äusserst schwierig. Übrigens bleibt die Oxysäure bei der Reduction an Ausbeute ziemlich zurück gegen eine andere Säure, vermutlich eine gesättigte Keto- oder Aldehydsäure, die ihrerseits noch mit Phenylhydrazin reagiert und nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin den Schmelzpunkt 81° zeigt. Sämmtliche Analysen ergaben stets Werte für eine Formel, die zwischen $C_9H_{14}O_3$ und $C_9H_{16}O_3$ liegen müsste. Gegen ein verdoppeltes Molekulargewicht mit 18 Kohlenstoffatomen sprechen die physikalischen Eigenschaften, wie Leichtlöslichkeit in Wasser und niedriger Schmelzpunkt.

Aus den hier angeführten Resultaten lassen sich kaum Rückschlüsse auf die Konstitution der Isolauron-, resp. der Isolauronolsäure machen. Von Bedeutung ist bisher einzig und allein die sicher begründete Thatsache der Entstehung von p-Xylysäure geblieben.

Diese letztere, eine Carbonsäure eines Ortho-substitutionsproduktes des Benzols, steht in merkwürdigem Gegensatz zu einer Entdeckung W. H. Perkins[1]).

Er oxydierte sulfocamphylsaures Natron bei 0° mit Permanganat und gewann eine zweibasische Säure von der sonderbaren Formel $C_{18}H_{22}O_7$, welche bei 140° ein Molekül Wasser verliert; diese behandelte er mit concentrierter Schwefelsäure. Es erfolgte unter Zersetzung Umwandlung in eine aromatische Säure, die genannter Forscher als eine Hydroxydimethylbenzoesäure nachweisen konnte von der folgenden Konstitution:

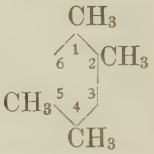


also eine Meta verbindung.

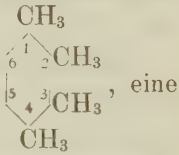
1) Proceedings of the Chemic. Soc. 93/94. 109.

Auch möge an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben, dass die Camphersäure selbst mit Jodwasserstoff beim Erhitzen auf 200° in ein Tetra- resp. ein Hexahydrometaxylol übergeführt wird, eine Beobachtung, die auch Bredt zu Gunsten seiner neuen Camphersäureformel anführt.

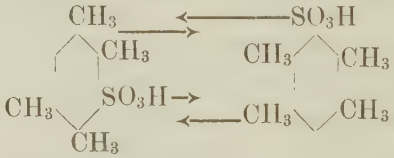
Diese Entstehungsweise zweier stellungsisomerer Produkte, bezw. der Übergang von dem einen in das andere, erinnert lebhaft an eine Entdeckung, die O. Jacobsen[1]) im Jahre 1886 gemacht hat. Aus dem als Durol bezeichneten Tetramethylbenzol



gewann er bei längerem Stehenlassen mit concentrierter Schwefelsäure oder beim Erwärmen auf 100°, unter intermediärer Bildung von Durolsulfosäure, einen isomeren Kohlenwasserstoff, das Prehnitol,



, eine Umlagerung, die durch folgendes Schema verdeutlicht wird:



Nun sind sowohl bei der Entstehung der p-Xylylsäure, wie bei der von Perkin beobachteten Hydroxymetaxylolcarbonsäure ähnliche Bedingungen vorhanden, da beide Körper unter dem Einflusse concentrierter Schwefelsäure bei 100° erhalten werden. Vielleicht

1) Ber. XIX. 1215.

erklärt sich hieraus das Vorkommen derartiger Isomerien.

In wie weit sich hier der richtige Zusammenhang finden lässt, muss einer späteren Zeit vorbehalten bleiben. Ist doch die Frage nach der Constitution des Camphers trotz der eifrigsten und unausgesetzten Forschungen noch nicht zum Abschluss gekommen. Jedenfalls aber sprechen die bisher auf diesem Gebiete gemachten Entdeckungen, die namentlich durch v. Baeyer, Waldlach und Knoevenagel gefördert sind, ein beredtes Zeugnis dafür, dass auch die Synthese des natürlichen Camphers gelingen wird. Es wird dann dieses gewaltige Feld, das für den Einblick in die Pflanzenphysiologie von ganz besonderem Interesse und Bedeutung ist, gerade wie die grosse Gruppe der verschiedenen Zuckerarten, zu den am besten untersuchten Gebieten der organischen Chemie zu rechnen sein.

Experimenteller Teil.

Die als Ausgangsmaterial dienende Sulfocamphylsäure wurde nach der von Koenigs und Hoerlin modificierten Vorschrift anderer Forscher aus Campher-säure und concentrierter Schwefelsäure dargestellt. Es empfiehlt sich hierbei, nach etwa 3- bis $3^1/_2$ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade der Flüssigkeit eine Probe zu entnehmen, mit Wasser zu verdünnen, aufzukochen und abzukühlen. Sobald nach dem Erkalten die Flüssigkeit klar bleibt, ist die Umsetzung vollendet. Bei zu langer Einwirkung der Schwefelsäure wird nämlich die Ausbeute stark beeinträchtigt.

Die so gewonnene, durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Essigäther gereinigte Sulfocamphylsäure wurde zunächst bei 100° von den in ihr enthaltenen zwei Molekülen Krystallwasser befreit. Hierauf unterwarf ich die Säure einer weiteren Erwärmung auf 106—108° im Toluolbade; wenige Grade höher erhitzt beginnt sie bereits, sich dunkel zu färben. Ich fand dann folgendes Ergebnis:

I. 0,2304 g Sulfosäure zeigten einen Gewichtsververlust von 0,0166 g Wasser,

II. 0,3318 g Substanz einen solchen von 0,0243 g Wasser.

Berechnet für den Verlust von einem Molekül Wasser:	Gefunden:
7,14 %	I. 7,20 %
	II. 7,32 %.

Die auf diese Weise wasserfrei erhaltene Säure lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1698 g gaben 0,2858 g CO_2 und 0,0936 g Wasser.

Berechnet für $C_9H_{14}SO_5$:	Gefunden:
C = 46,15 %	C = 45,91 %
H = 5,98 %	H = 6,12 %.

Im Anschluss hieran mögen noch die ziemlich davon abweichenden Zahlen der bei 100° getrockneten, früher zur Analyse gebrachten Sulfocamphylsäure der Formel $C_9H_{16}SO_6$ genannt sein:

C = 42,85 %
H = 6,34 %.

Aus der krystallisierten Sulfocamphylsäure stellte ich mir dann zunächst das neutrale Silbersalz dar durch Kochen mit der berechneten Menge Silbercarbonat. Zur Abscheidung aus seiner Lösung wird es im dunkeln Vacuumexsiccator concentriert, da es beim Einengen auf dem Wasserbade und am Lichte leicht Schwärzung erleidet. Aus dem sorgfältig getrockneten Salze und etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl in Äther oder wegen des höheren Siedepunktes besser in Benzollösung wurde der Methylester unter Erwärmen im Wasserbade dargestellt. Empfehlenswert erscheint es, hierbei unter schwachem Überdrucke von wenigen Centimetern Quecksilber zu arbeiten, wodurch eine bessere Ausbeute erzielt wird. Ein Versuch im geschlossenen Rohre ergab kein besseres Resultat.

Es zeigte sich alsbald, dass vorwiegend der neutrale Ester, daneben aber auch eine nicht unbeträchtliche Menge des sauren Esters gebildet war. Durch kalte verdünnte Sodalösung war leicht eine Trennung der beiden Produkte auszuführen. Ich gewann den neutralen Methylester in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 72°, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, ziemlich schwer in Wasser. Aus Äther fällt Ligroin den reinen Körper aus. Der saure Ester, der mit Schwefelsäure angesäuerten Sodalösung durch Ausschütteln mit Äther,

in dem er übrigens schwerer löslich ist als der neutrale, entzogen, hinterbleibt ebenfalls als schön krystallisierte Substanz und schmilzt bei 139,5—140°; als bestes Krystallisationsmittel ergab sich ein Gemisch von Benzol und Ligroin. Letzteres wird in der Wärme bis zur eben eintretenden schwachen Trübung zu der Benzollösung hinzugesetzt. In Wasser ist der Ester nur wenig löslich.

Beim Kochen der alkoholisch-wässerigen Lösung war schon nach verhältnismässig kurzer Zeit Verseifung erfolgt unter Rückbildung der in Äther unlöslichen Sulfocamphylsäure. Gleiche Versuche mit dem neutralen Ester zeigten, dass schon nach ganz kurzem Erwärmen die Flüssigkeit sauer reagierte und nach Verlauf einiger Stunden von dem sauren Ester nichts, der neutrale nur spurenweise noch vorhanden war, während die ursprüngliche Säure sich fast ausschliesslich zurückgebildet hatte.

Die Analysenzahlen der Ester liessen als selbstverständlich erwarten, dass sie sich von der der Sulfocamphylsäure zugeschriebenen Formel $C_9H_{16}SO_6$ ableiten würden. Die gefundenen Zahlen wichen jedoch merkwürdiger Weise von den berechneten um ein ziemlich Bedeutendes ab. Eine nähere Untersuchung lehrte, dass die Analysen ausreichende Genauigkeit zeigten, wenn man die um ein Molekül Wasser ärmere Formel $C_9H_{14}SO_5$ zu Grunde legte.

Es ergaben nämlich:

0,1675 g des im Exsiccator getrockneten neutralen Esters 0,3090 g Kohlensäure und 0,1092 g Wasser.

Berechnet für $C_9H_{12}SO_5(CH_3)_2$:	Gefunden:
C = 50,38 %	C = 50,31 %
H = 6,87 %	H = 7,24 %

Dagegen berechnet auf $C_9H_{14}SO_6(CH_3)_2$:

C = 47,14 %
H = 7,13 %.

Das gleiche Ergebnis zeigte die Verbrennung des sauren Esters:

0,1910 g des im Vacuum getrockneten Körpers lieferten 0,3362 g Kohlensäure und 0,1111 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{13}SO_5(CH_3)$:	Gefunden:
C = 48,38 %	C = 48,01 %
H = 6,45 %	H = 6,46 %

Dagegen für $C_9H_{15}SO_6(CH_3)$ berechnet:

C = 45,11 %
H = 6,76 %

Aus den angeführten Resultaten ergibt sich also zweifellos, dass die krystallisierte Sulfocamphylsäure nach der Formel $C_9H_{14}SO_5 + 3\,aq.$ zusammengesetzt ist, eine Beobachtung, die, wie schon im theoretischen Teile hervorgehoben wurde, inzwischen auch von Perkin gemacht ist.

Die sämtlichen Verbrennungen geschahen mit Bleichromat.

Über die Konstitution der Sulfocamphylsäure weiss man bisher noch nichts Näheres; ich versuchte eine Addition von Brom an die ohne Zweifel ungesättigte Säure, es gelang aber weder in Chloroform, noch in Eisessig, dagegen wirkt trocknes Brom unter lebhafter Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Die braune Farbe des Gemisches blieb auch beim tagelangen Stehen über Ätzkalk bestehen. In Wasser ziemlich leicht löslich, trübte sich die Lösung beim Erwärmen. In dem ausgeätherten wässerigen Rückstande war Schwefelsäure nachzuweisen.

Kohlenwasserstoff aus Sulfocamphylsäure.

Seit einiger Zeit hat man einen Kohlenwasserstoff isolieren können, der höchst wahrscheinlich der Sulfocamphylsäure, sowie der von ihr derivierenden Isolauronolsäure zu Grunde liegt. Wie bereits erwähnt, war

derselbe von Damsky und schon früher von Kachler erhalten worden. Es gelang mir nun, auf einem ganz anderen Wege zu demselben Kohlenwasserstoff zu kommen.

Friedel und Crafts[1]) haben zuerst auf die Fähigkeit einer starken Phosphorsäurelösung hingewiesen, aromatische Sulfosäuren in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe und Schwefelsäure zu spalten unter dem Einflusse überhitzten Wasserdampfes. Es wurden auf diese Weise Benzol, m-Xylol und Tetrahydronaphtalin untersucht. Die Temperatur musste bisweilen bis über 300° gesteigert werden, um eine völlige Spaltung durchzuführen.

Diese Methode versuchte ich nun auf die Sulfocamphylsäure zu übertragen; im offnen Gefässe erfolgte die gewünschte Reaktion auch mit überhitztem Wasserdampf nur sehr wenig glatt. Ich arbeitete also mit geschlossenen Röhren. Es wurden 3 g der Sulfosäure, die direkt im rohen Zustande verwendet werden konnte, mit 4,5 g fester Orthophosphorsäure, 12 bis 15 ccm Wasser und 3,75 g Barythydrat zusammen im Rohre eingeschlossen und dann letzteres im Luftbade 5 bis 6 Stunden auf 170—180° erhitzt. Der Zusatz von Baryt soll die etwa abgespaltene, bei der hohen Temperatur zerstörend wirkenden Schwefelsäure unschädlich machen.

Beim Öffnen des Rohres herrschte ziemlich beträchtlicher Druck; das entweichende Gas liess sich leicht als Kohlensäure nachweisen. Daneben entstanden öfter nicht unbedeutende Mengen von Schwefelwasserstoff, der sich schon durch den Geruch oder deutlicher durch Bleiacetatpapier als solcher charakterisierte. Auf der dunkel gefärbten Flüssigkeit des Röhreninhaltes schwamm ein leicht bewegliches Öl. Die Gesamtmenge wurde in einen Kolben gespült und die wässerige

1) Comptes rendues 109. S. 95—99.

Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, wobei die übergehenden Wasserdämpfe schon nach kurzer Destillation den gebildeten Kohlenwasserstoff als leicht flüchtiges Öl mit sich führen. Im Scheidetrichter getrennt, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und endlich über metallischem Natrium rectifiziert, ging der grösste Teil bei 108—110° über. So dargestellt ist der Kohlenwasserstoff ein wasserklares, leicht bewegliches Öl von terpentinartigem Geruche. Die Ausbeute betrug etwas mehr als 50 Prozent der Theorie, jedoch scheint durch längeres Erhitzen und auf höhere Temperatur (bis zu 200°) eine kleine Verbesserung derselben zu erfolgen.

War schon durch die äusserlichen Kennzeichen die Identität mit dem auf andere Weise früher erhaltenen Kohlenwasserstoffe sehr wahrscheinlich gemacht, so konnte doch erst die Analyse und einige physikalische Eigenschaften den sicheren Beweis dafür geben.

Die Verbrennung des auf die obige Weise erhaltenen und gereinigten Produktes führte zu folgenden Ergebnissen:

I. 0,1350 g der Flüssigkeit lieferten 0,4336 g Kohlensäure und 0,1531 g Wasser.

II. 0,2142 g Substanz gaben 0,6852 g Kohlensäure und 0,2431 g Wasser.

Berechnet für C_8H_{14}:	Gefunden: I.	II.
C = 87,27 %	C = 87,59 %	C = 87,26 %
H = 12,73 %	H = 12,59 %	H = 12,61 %
100,00	100,18	99,87

Die Spaltung war also nach der Gleichung erfolgt:

$$C_9H_{14}SO_5 + H_2O = C_8H_{14} + CO_2 + H_2SO_4.$$

In gleicher Weise gewinnt man aus der schwefelfreien Isolauronolsäure unter alleiniger Abspaltung von Kohlensäure denselben Kohlenwasserstoff.

Die spezifische Gewichtsbestimmung wurde mittelst der Westphalschen Wage ausgeführt und bei 15,2° der

Wert 0,7955 gefunden, während Damsky ihn als 0,7949 bei 11,5° ausgibt.

Auch die Dampfdichtebestimmung nach der Luftverdrängungsmethode von Victor Meyer im Dampfe von käuflichem Xylol, Siedepunkt 141°, lieferte eine genügende Bestätigung der Formel C_8H_{14}.

0,1464 g des Kohlenwasserstoffes verdrängten 29,7 ccm Luft bei einer Temperatur von 11° und einem Barometerstande von 713,5 mm. Nach Reduktion desselben auf 0° und Abzug der Tension des Wasserdampfes, welche bei 11° 9,76 mm beträgt, ergibt sich nach der Formel:

$$d = \frac{m}{b} \frac{760}{0{,}001293} \frac{(1 + 0{,}003665\,t)}{v} =$$

$$587800 \frac{m}{b \cdot v} (1 + 0{,}004\,t),$$

wo m bedeutet g der Substanz,

v „ ccm des gemessenen Luftvolumens,

t „ Zimmertemperatur, bei der die Ablesung erfolgte,

b „ der Druck in mm Quecksilber auf 0° reduziert

und 0,001293 „ das spezifische Gewicht der Luft:

$$d = \frac{587800 \times 0{,}1464\,(1 + 0{,}004 \cdot 11)}{702{,}4 \times 29{,}7}$$

oder Dichte d = 4,306 und hieraus durch Multiplikation mit 28,88 das Molekulargewicht 124, berechnet für $C_8H_{14} = 110$.

Schon bei den früher erwähnten Versuchen war auf die Bildungsweise unbeständiger Halogenadditionsprodukte von den betreffenden Chemikern hingewiesen worden. Ich konnte sehr leicht aus dem Kohlenwasserstoff nach kurzem Stehenlassen mit durch Quecksilber entfärbter, rauchender Jodwasserstoffsäure (freies Jod wirkt verharzend) einen krystallisierten, gelblich ge-

färbten Körper gewinnen, der sich indessen nur wenige Minuten hält. Es beginnt alsbald Abscheidung von Jodwasserstoff und nach einigen Stunden war von den auf Thon abgepressten Krystallen jede Spur verschwunden.

Die hier angeführten Eigenschaften sprechen zur Genüge für die Übereinstimmung des auf die verschiedenen Weisen erhaltenen Kohlenwasserstoffes C_8H_{14}. Dieses zu betonen, ist deshalb notwendig, weil man ausser dem erwähnten Körper noch zwei isomere Kohlenwasserstoffe kennt, die, obwohl ebenfalls aus einem Derivat des Camphers, der Camphersäure, stammend, sich ganz anders verhalten.

Möglicherweise ist der von Moitessier[1]) dargestellte Kohlenwasserstoff als identisch anzusehen mit dem bisher besprochenen Produkte. Genannter Chemiker destillierte camphersaures Kupferoxyd und erhielt ausser Camphersäureanhydrid ein Öl der Zusammensetzung C_8H_{14} vom Siedepunkt 105° und dem spezifischen Gewicht 0,793; die Dichte betrug 3,984. Von Salzsäuregas wird es in ein grünliches, schwerflüchtiges Öl umgewandelt und von Salpetersäure wird es verharzt. Vielleicht liegt die Ursache der Abweichung nur in etwas ungenügender Untersuchung, da die Darstellungsmethode, wie verschiedene Forscher angeben, sehr schlechte Ausbeuten liefert.

Jedenfalls gänzlich verschieden ist der von Wreden[2]) aufgefundene, der aromatischen Reihe angehörende Kohlenwasserstoff C_8H_{14} vom Siedepunkte 119—122°. Er entsteht durch Erhitzen von Camphersäure mit bei 0° gesättigter Chlor- oder Jodwasserstoffsäure auf 200° und nachheriger Behandlung mit alkoholischem Kali. Bei eingehender Prüfung erwies er sich als ein Tetrahydroisoxylol.

Mit dem von mir dargestellten Kohlenwasserstoffe,

1) Jahresbericht 1866, 410.

2) Ann. chem. 187, 169.

der höchst wahrscheinlich kettenförmige Struktur besitzt, stellte ich noch einige weitere Versuche an.

Reduktion.

Der Kohlenwasserstoff mit überschüssigem Jodwasserstoff und amorphem Phosphor im Rohre auf 160° erhitzt, lieferte beim Destillieren ein mit Wasserdampf flüchtiges, schweres, jodhaltiges Öl, war also nicht, wie erwartet, reduziert worden. Ebenso wenig gelang es, als das oben erwähnte Jodwasserstoffadditionsprodukt nach möglichst sorgfältigem Abpressen, Lösen in Eisessig, der Einwirkung von Zinkstaub bei Wasserbadwärme ausgesetzt wurde. Der Kolbeninhalt lieferte, der Destillation unterworfen, neben der übergehenden Essigsäure eine sehr geringe Menge eines farblosen Öles.

Oxydation.

Die leichte Oxydierbarkeit macht sich schon bei der Einwirkung alkalischer Permanganatlösung sofort bemerkbar, indessen wird die Einwirkung wegen des obenauf schwimmenden Öles, d. h. der Unlöslichkeit desselben in Wasser, sehr erschwert.

Mit Chromsäuregemisch (40 g Kaliumbichromat, 55 g Schwefelsäure und 66 g Wasser) wurden 0,5 g des Kohlenwasserstoffes im Wasserbade unter Rückfluss erhitzt, bis nach mehrtägigem Kochen alles Öl verschwunden war; bis zu 110 g des oben angeführten Gemisches wurden dazu verbraucht. In der grün gefärbten Lösung fand sich ziemlich viel Essigsäure, die, nach der Destillation, mittelst der verschiedenen bekannten Reaktionen unzweifelhaft nachgewiesen wurde. Eine aromatische Säure hatte sich nicht gebildet.

Ein weiterer Versuch über die Einwirkung von Salpetersäure führte zu einer Säure und einem indifferenten Körper. 4 g vom Kohlenwasserstoff wurden mit 80 g eines Gemisches von einem Teile reiner Salpetersäure und drei Teilen Wasser mehrere Tage über einer kleinen

Flamme erhitzt, bis die zuerst auftretenden roten Dämpfe völlig verschwunden sind. Da sich eine Trennung des Reaktionsproduktes durch Destillation mit Wasserdampf nicht bewährte, so wurde die erhaltene salpetersäurehaltige Flüssigkeit direkt ausgeäthert und dem Äther die Säure mit Soda entzogen, wobei im Äther eine indifferente Substanz zurückbleibt. Die aus der Sodalösung gewonnene Säure krystallisiert nur schwierig und konnte bisher trotz der verschiedensten Methoden nicht rein erhalten werden. Ich stellte das Kalksalz dar und hieraus durch Fällung das Kupfersalz, aber auch bei der Zersetzung des letzteren bekam ich noch immer kein reines Produkt.

Der indifferente Rückstand enthält keinen Stickstoff und geht keine Verbindungen mit Bisulfitlösung oder Phenylhydrazin ein. Weitere Untersuchungen stehen noch aus.

Spaltung der Sulfocamphylsäure mit überhitztem Wasserdampf.

Wie bereits von Koenigs und Hoerlin mitgeteilt, wird von der Sulfocamphylsäure unter dem Einflusse überhitzten Wasserdampfes die Sulfogruppe abgespalten unter Bildung der mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Isolauronolsäure, die Perkin gleichzeitig mit den genannten Chemikern bei der trocknen Destillation der Sulfosäure erhielt. Bei der Darstellung dieser Verbindung von der Zusammensetzung $C_9H_{14}O_2$ entsteht dadurch ein grosser Übelstand, dass die Sulfocamphylsäure bei der erhöhten Temperatur von der frei werdenden Schwefelsäure zum grössten Teile verkohlt wird und dass nebenher starkes und lästiges Schäumen eintritt. Ich stellte die verschiedensten Versuche an, um diesen Missständen zu begegnen, leider ohne besseren Erfolg. So wandte ich neutrales Kalium- und Natriumsulfat als Zusatz zur Sulfosäure an, um die Bildung des sauren

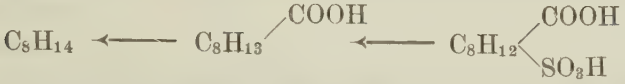
Sulfates zu ermöglichen, indessen war das Resultat, ebenso wenig wie bei Benutzung anderer Metallsalze, wie Ferro- und Manganosulfat, ein günstigeres. Bei Verwendung von Ammoniumsulfat destillierte überhaupt keine Isolauronolsäure über, sondern erst bei einer Temperatur von 220° ab erhält man ausschliesslich das sonst nur in ganz geringer Menge als Nebenprodukt entstehende gelbe Öl. — Ich zog auch das Phenol als Zusatzmittel in den Kreis der Untersuchungen, da dieses ja ziemlich leicht sulfuriert wird, es war aber (unter Anwendung geschlossener Röhren) keine Säure, wohl aber der oben beschriebene Kohlenwasserstoff entstanden.

Als einzig praktisch und nützlich, obwohl die Ausbeute dadurch nicht gesteigert wurde, erwies sich ein Zusatz von ungefähr gleichen Gewichtsteilen Sand zur Sulfocamphylsäure, so dass auf diese Weise wenigstens es möglich war, 10 bis 15 g der Säure in einem Halbliterfraktionskolben zu gleicher Zeit der Destillation zu unterwerfen, ohne dass das Schäumen störend wirkte. Aus der rohen Sulfosäure erhielt ich meistens nicht mehr als 12 bis 15 Prozent Ausbeute an Isolauronolsäure, die durch Lösen in Soda und Ausschütteln mit Äther von einer unbedeutenden Menge eines gelben, nicht sauren Öles befreit wurde.

Die gelbgefärbten Ätherauszüge sammelte ich, trocknete sie mit Chlorcalcium und unterwarf nach Abdampfen des Lösungsmittels den Rückstand der Destillation. Zuerst ging der wiederholt angeführte Kohlenwasserstoff C_8H_{14} über, dann von 200° ab ein dunkelbraun gefärbtes Öl, das nach längerem Aufbewahren zum Teil erstarrte, aber einstweilen noch nicht genauer studiert ist.

Die Isolauronolsäure stellt ein weisses, voluminöses, in kaltem Wasser nur sehr schwer lösliches, krystallinisches Pulver dar vom Schmelzpunkt 135°. Man kann dieselbe auffassen als eine Art von Zwischenprodukt

zwischen dem Kohlenwasserstoff und der Sulfocamphylsäure:



Durch überhitzten Wasserdampf wird die Sulfogruppe allein abgespalten, durch wässerige Phosphorsäure zugleich die Carboxylgruppe.

Inzwischen ist die gleiche Säure von W. A. Noyes[1]) auf andere Weise erhalten worden und die Analysen des Kalk- und Silbersalzes angegeben. Zur Feststellung der völligen Identität untersuchte ich dieselben Salze und möchte folgende Angaben darüber machen.

Das Kalksalz, dargestellt durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat unter Rückfluss wegen der grossen Flüchtigkeit der Säure, krystallisiert im Exsiccator über Schwefelsäure langsam aus. Die Krystallwasserbestimmung wurde dadurch erschwert, dass das Salz nicht leicht lufttrocken zu erhalten ist, weil längeres Liegen an kohlensäurehaltiger Luft Zersetzung bewirken konnte und nach kürzerem Stehen stets zu viel Wasser gefunden wurde.

Das mechanisch anhaftende und das Krystallwasser geht schon bei der Temperatur des siedenden Wassers fort, da Erwärmen im Xylolbade (Temper. 120°) bis zur Konstanz kaum eine Abnahme zeigte. Bei höheren Wärmegraden von 135° an beginnt bereits eine schwache Braunfärbung. Auch im Exsiccator verliert das Salz alles Wasser. Das völlig getrocknete, wasserfreie Salz wurde geglüht.

I. 0,2048 g des Salzes hinterliessen 0,0327 g CaO.
II. 0,1802 „ „ „ „ 0,0290 g CaO.

Berechnet für $(C_9H_{13}O_2)_2Ca$: Ca = 11,56 %

Gefunden:
I. Ca = 11,41 %
II. Ca = 11,49 %.

1) Ber. XXVIII, 547 ff.

Das Silbersalz, aus dem Ammoniaksalz mit Silbernitrat ausgefällt, ist in Wasser schwer löslich und verhältnismässig beständig in der Wärme. Durch Kochen mit Alkohol wird es unter Spiegelbildung zersetzt. Es wurde bei 100° getrocknet und dann geglüht. Von 0,2104 g des Salzes blieben 0,0870 g metallisches Silber zurück.

Berechnet für $C_9H_{13}O_2Ag$: Ag = 41,38 % Gefunden: Ag = 41,35 %.

In den Lösungen des Kalksalzes erzeugen Blei-, Kupfer- und Nickelsalze schwer lösliche Fällungen.

Oxydation der Isolauronolsäure.

Eine alkalische Lösung von Isolauronolsäure wurde mit Kaliumpermanganat in der Kälte oxydiert bis die Entfärbung nur noch sehr träge erfolgte. Anfangs stellte ich die Versuche nur im Kleinen an, bald zeigte sich jedoch, dass unbeschadet der Ausbeute grössere Portionen bis zu 7 g bequem verarbeitet werden konnten.

Die näheren Bedingungen, nach denen ich verfuhr, mögen hier folgen:

1 g Isolauronolsäure wurde in Soda gelöst und in Eiswasser eingestellt. Unter beständigem Umrühren mit einer Turbine liess ich eine vierprozentige Permanganatlösung hinzutropfen, während die Temperatur der Flüssigkeit durch häufiges Eintragen kleiner Eisstückchen auf 0° gehalten wurde. Es wurden bis zur Vollendung der Oxydation 35—38 ccm verbraucht; nach der später entwickelten Formel berechnet, sind 34,5 ccm erforderlich. Nach beendeter Einwirkung wird die immer alkalisch reagierende Lösung kurze Zeit erwärmt, vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert, eingeengt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des letzteren wird

der gelblich gefärbte Rückstand fest. Um etwas unveränderte Isolauronolsäure zu beseitigen, wird die Masse mit Wasserdampf behandelt, wobei zuerst die Isolauronolsäure übergeht, während das neue Produkt nur ziemlich schwierig mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Der Rückstand im Destillationsgefäss wird ausgespült und mit so viel Wasser in der Hitze versetzt, bis klare Lösung eintritt. Beim Erkalten der eventuell filtrierten Flüssigkeit krystallisiert dann die neue Verbindung in hellgelben, prächtigen Nadeln. Aus der eingeengten Mutterlauge gewinnt man noch weitere Mengen der Säure. Auch die ursprünglich ausgeätherte, saure Flüssigkeit scheidet beim Concentrieren ziemlich viel von der neuen Säure aus. Die Ausbeute beträgt 60 Prozent der Theorie.

Die Säure soll einstweilen ihrer Abstammung entsprechend kurz als Isolauronsäure bezeichnet werden. Sie schmilzt bei 132 °, zerfliesst aber schon unter siedendem Wasser zu einem Öle. Sie ist ziemlich beträchtlich in Wasser löslich, sehr leicht in Äther, Alkohol, Benzol. Aus letzterem lassen sich durch Zusatz von Ligroin bis zur schwachen Trübung in der Wärme nach längerem Stehen ebenfalls gute Krystalle erhalten. Die Analyse ergab die Formel $C_9H_{12}O_3$, es war also an Stelle von zwei Wasserstoffatomen der Muttersubstanz ein Atom Sauerstoff eingetreten. Der lufttrockne Körper verlor nichts an Gewicht beim längeren Erwärmen auf 100 °.

I. 0,1387 g bei 100 ° getrockneten Materials lieferten 0,3253 g CO_2 und 0,0917 g Wasser.
II. 0,2296 g desselben Körpers 0,5404 g Kohlensäure und 0,1541 g Wasser.

Berechnet für $C_9H_{12}O_3$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 64,22 %	63,96 %	64,19 %
H = 7,14 %	7,27 %	7,46 %.

Die Säure ist somit einbasisch und enthält kein Krystallwasser. Das krystallinische Kalksalz, aus der Säure durch Kochen mit Calciumcarbonat bereitet, ist in Wasser leicht löslich. Durch Versetzen desselben mit salpetersaurem Silber fällt das schwer lösliche krystallinische Silbersalz nieder, es lässt sich jedoch schlecht umkrystallisieren, da beim Erhitzen leicht Zersetzung erfolgt.

0,1522 g des sorgfältig ausgewaschenen und im Vacuumexsiccator getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0602 g metallisches Silber.

Berechnet für $C_9H_{11}O_3Ag$:	Gefunden:
Ag = 39,27 %	Ag = 39,55 %.

Die Eigenschaften der Säure deuten zweifellos auf das Vorhandensein einer Aldehyd- oder einer Ketogruppe hin, obwohl bis jetzt weder für das eine, noch für das andere eine definitive Entscheidung getroffen werden konnte.

Für die Aldehydnatur spricht die Braunfärbung und baldige Verharzung, die beim Kochen mit fixen Alkalien schon nach kurzer Zeit eintritt, auch Ammoniak wirkt langsam, aber bedeutend schwächer. Ammoniakalische Silberlösung wird bei Gegenwart von Spuren eines Alkalis sofort reduziert, beim Erwärmen unter prächtiger Spiegelbildung. Mit Phenylhydrazin, Semicarbazid und Hydroxylamin entstehen leicht die entsprechenden Condensationsprodukte.

Das Hydrazon aus essigsaurem Phenylhydrazin (1 ccm Phenylhydr., 1 ccm Eisessig und 6 ccm Wasser) und der Säure erhalten wird durch Lösen in Soda, Ausfällen und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt und stellt gelbe Nadeln dar, deren Schmelzpunkt nicht scharf bei 199° liegt; es tritt Zersetzung ein.

Die Semicarbazidverbindung, schon nach mehrstündigem Stehen der beiden Componenten gewonnen, schmilzt bei 247°. Diese Verbindung, sowie das Hydrazon ent-

hielten auffallender Weise stets etwa 1 Prozent Stickstoff zu viel.

Das Oxim ist ein schwach gelb gefärbtes Pulver, welches bei 215° zu sintern beginnt und bei 228—30° sich zersetzt. Es krystallisiert aus ziemlich viel Wasser und aus verdünntem Alkohol in kleinen flockigen Nadeln. Es bildet sich durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf eine Lösung der Säure in Soda und wird nach Verlauf mehrerer Stunden durch Essigsäure oder Schwefelsäure ausgefällt und ausgeäthert; Kohlensäure ist unwirksam.

Die Verbrennung lieferte folgendes Ergebnis:

I. 0,1822 g Substanz, im Vacuum getrocknet, gaben 0,3922 g Kohlensäure (Wasser ging verloren).

II. 0,2032 g gaben 0,4385 g Kohlensäure und 0,1326 g Wasser.

Berechnet für $C_9H_{12}O_2N(OH)$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 59,01 %	58,71 %	58,87 %
H = 7,10 %	—	7,25 %.

Mit dem Oxim wurden auch Versuche angestellt, nach Beckmann eine Umlagerung zu bewirken und aus den Spaltungsstücken Aufschlüsse über die Constitution der Säure zu erhalten. Bei kurzer Behandlung mit Acetylchlorid in der Wärme war eine Veränderung nicht eingetreten, der Schmelzpunkt blieb der gleiche. Mit dem Beckmann'schen Gemisch, Salzsäuregas in einer mit Essigsäureanhydrid versetzten Eisessiglösung, im Rohre auf dem Wasserbade erhitzt, war die Flüssigkeit dunkelbraun geworden und zum Teil verharzt. Nach dem Verjagen des Eisessigs hinterbleibt eine ölige Flüssigkeit, in viel Wasser löslich; beim Kochen mit Natronlauge war ein deutlicher Geruch nach Aminbase bemerklich.

Wenn die letzteren der angeführten Verbindungen sowohl für den Aldehyd-, wie für den Ketoncharakter

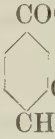
sprechen, so ist andererseits für den ersteren das Fehlen der Einwirkung auf fuchsinschweflige Säure zu bemerken, auch ist eine Bisulfitverbindung bis jetzt nicht bekannt. Versuche, die Säure durch Silberoxyd oder Bromwasser weiter zur zweibasischen Säure zu oxydiren, gaben kein befriedigendes Resultat.

Bei der Entstehung der Isolauronsäure tritt neben geringen Mengen Oxalsäure ein gelbes öliges Nebenprodukt auf, vielleicht ein Zwischenprodukt, das teilweise beim längeren Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in die Isolauronsäure übergeht. Die Bedingungen, unter denen mehr oder weniger entsteht, lassen sich nicht angeben, da stets unter scheinbar gleichen äusseren Bedingungen die Menge von diesem öligen Nebenprodukt sehr variierte. Dieses Öl, das aus verschiedenen Mutterlaugen ausgeäthert werden konnte und häufig den Ertrag an krystallisierter Substanz stark beeinträchtigte, ist im Gegensatz zu letzterer sehr leicht in Wasser löslich. Die getrocknete ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein dickflüssiges, gelbes Öl, das beim Aufbewahren im Exsiccator nach etwa 8 Tagen fest wurde, sich jedoch aus Wasser nicht umkrystallisieren liess, ebensowenig aus Benzol- und Ligroingemisch.

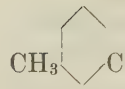
Condensation der Isolauronsäure.

Wird etwas feste Isolauronsäure mit concentrierter Schwefelsäure etwa $^1/_2$ bis 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, so bräunt sich die Lösung und es entweicht, wahrscheinlich infolge einer sekundären Reaktion etwas schweflige Säure. Die Hauptmenge hat sich inzwischen unter dem Einflusse der wasserentziehenden Wirkung der Schwefelsäure zu einer neuen Verbindung kondensiert, die in Wasser sehr schwer löslich ist. Zur Darstellung dieses Körpers wurden Portionen von je 1 g Isolauronsäure mit 8 bis 10 ccm reiner Schwefelsäure

eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Die dunkel gefärbte Flüssigkeit wurde auf Eisstückchen gegossen, wobei sich die neue Säure als gelbliches Pulver ausscheidet. Nach dem Abfiltrieren und dem Ausäthern der schwefelsauren Lösung wird die Säure dem Äther durch Soda entzogen, darauf mit Permanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur so lange versetzt, bis eine bleibende schwache Rotfärbung eintritt; es werden so die anhaftenden Verunreinigungen zerstört. Die vom ausgefallenen Braunstein nach kurzem Erwärmen filtrierte Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert, wobei die neue Säure allmählich mit den Wasserdämpfen als lockerer, schneeweisser Körper übergeht. Ohne die vorherige Behandlung mit Permanganat ist die Säure selbst durch Destillation nicht rein zu erhalten.

Sie zeigt in ihrem Verhalten durchaus aromatischen Charakter, ist beständig gegen Chamäleonlösung, eine Thatsache, die gegen die Existenz doppelter Bindungen spricht, so dass der Zusammensetzung nach nur ringförmige Struktur denkbar ist. Die Säure lässt sich unzersetzt sublimieren und schmilzt bei 165—166°. Nach den physikalischen Eigenschaften, Schwerlöslichkeit in Wasser, Sublimationsfähigkeit schien die sogen. Paraxylylsäure  vorzuliegen. Trotz der Differenz der Schmelzpunkte [1]), der übrigens von einigen Chemikern gerade ebenso beobachtet ist, wie von mir, möchte ich an der Identität beider Körper nicht mehr zweifeln; dass überhaupt ein Zweifel möglich sein konnte, liegt daran, dass für die stellungsisomere Mesitylensäure

1) Die Entdecker Fittig und Laubinger geben 163° an; Ann. chem. 151, 269.



, die auch sonst manche Ähnlichkeiten mit der p-Xylylsäure aufweist, der Schmelzpunkt 166° angeführt wird. Die Analyse der Säure ergab folgendes:

I. 0,1016 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,2669 g Kohlensäure und 0,0639 g Wasser.

II. 0,1747 g gaben 0,4601 g Kohlensäure und 0,1108 g Wasser.

Berechnet für $C_9H_{10}O_2$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 72,00 %	71,64 %	71,82 %
H = 6,66 ... %	6,99 %	7,04 %.

Ich stellte noch das Kalk-, Baryt- und Silbersalz dar, um durch die Bestimmung des Krystallwassergehaltes eine weitere Bestätigung für das Vorhandensein der p-Xylylsäure zu haben.

Das sehr schön in sternförmigen Büscheln krystallisierte Kalksalz enthält $3^1/_2$ Moleküle Wasser.

0,2217 g des lufttrocknen Salzes verloren nach $1^1/_2$ stündigem Erhitzen auf 150° 0,0341 g Wasser, beim Steigern der Temperatur auf 160° bis zur Gewichtskonstanz ergab sich ein Verlust von 0,0352 g. Gefunden 3,54 Moleküle Krystallwasser oder in Prozenten:

Berechnet für $(C_9H_9O_2)_2Ca + 3^1/_2$ aq:	Gefunden:
15,71 % aq	15,87 %.

Das so gewonnene wasserfreie Salz, welches sehr hygroskopisch ist, wurde nach dem Abwägen in Wasser gelöst, mit Soda versetzt, wobei neben dem abgeschiedenen Calciumcarbonat das Natronsalz der Säure in Lösung ist und daraus durch Ansäuern etc. die p-Xylylsäure regeneriert wird. Der sorgfältig ausgewaschene kohlensaure Kalk wurde im Platintiegel mit dem Filter verbrannt und mit wenigen Tropfen Schwefelsäure abgeraucht.

0,1865 g wasserfreien Salzes gaben auf diese Weise 0,0757 g Gyps.

Berechnet für $(C_9H_9O_2)_2Ca$:	Gefunden:
Ca = 11,83 %	11,94 %.

Das Barytsalz, welches noch leichter in Wasser löslich ist als das Kalksalz, krystallisiert aus ganz concentrierter Lösung mit 4 Molekülen Wasser, die bei 150—160° entweichen.

I. 0,2234 g des lufttrocknen Körpers verloren beim Erhitzen 0,0314 g Wasser = 3,94 Moleküle.

II. 0,3206 g Substanz erlitten einen Verlust von 0,0462 g Wasser = 4,03 Moleküle oder in Prozenten:

Berechnet für $(C_9H_9O_2)_2Ba + 4aq$:	Gefunden:	
	I.	II.
14,20 % aq	14,05 % aq	14,41 % aq.

Das wasserfreie Salz enthielt dann 31,84 % Ba,

berechnet für $(C_9H_9O_2)_2$ Ba:

Ba = 31,49 %,

da 0,2744 g desselben 0,1468 g $BaSO_4$ lieferten.

Das Blei-, Kupfer-, Quecksilberoxyd- und das Silbersalz sind schwer löslich und lassen sich aus Wasser umkrystallisieren, wobei sich das letztere in feinen, glänzenden Nädelchen absetzt. Es ist krystallwasserfrei.

0,2597 g des im Vacuum getrockneten Silbersalzes hinterliessen beim Glühen 0,1093 g metallisches Silber.

Berechnet für $C_9H_9O_2Ag$:	Gefunden:
Ag = 42,02 %	Ag = 42,09.

Nach alledem liegt in der That die p-Xylylsäure und nicht die Mesitylensäure vor, deren Salze andere Eigenschaften und anderen Krystallwassergehalt aufweisen. Die p-Xylylsäure ist also aus der Isolauronsäure entstanden durch den Austritt von 1 Molekül Wasser.

Eine Entscheidung über die Konstitution der letzteren in Beziehung zur p-Xylylsäure ist bisher noch nicht zu treffen gewesen, da erst die gleich zu besprechende Reduktion einige weitere Anhaltspunkte geben kann, wie schon im „theoretischen Teil" erwähnt wurde. Die Ausbeute an aromatischer Säure betrug nur 17 Prozent der angewandten Substanz, und, um bessere Resultate zu erzielen, versuchte ich einige Modifikationen der Kondensationsmittel. Da die Schwefelsäure für sich zu stark Anlass gibt zur Bildung kohliger Nebenprodukte, verdünnte ich dieselbe einmal mit absolutem Alkohol, dann mit Eisessig und erhitzte dafür mehrere Stunden.

Wie zu erwarten, war im ersten Falle nur eine Esterifizierung eingetreten, im andern destillierte nach vorangegangener gleicher Behandlung wie früher keine aromatische Säure mit Wasserdampf über. Des Weiteren versuchte ich die Einwirkung von Phosphoroxychlorid einerseits und von Essigsäureanhydrid und Chlorzink andererseits, jedoch waren dabei durchweg harzige Schmieren entstanden, daneben war noch etwas unveränderte Isolauronolsäure. Auch Phosphorchlorid wirkt nur substituierend, nicht kondensierend. Ebenso wenig vermochte Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr auf 180° das gewünschte Resultat zu erzielen, so dass einzig und allein die Schwefelsäure brauchbar blieb.

In dem mit Wasserdampf behandelten Kolben hinterbleibt eine nicht flüchtige, bräunlich aussehende Säure, deren Kalksalz gut krystallisiert erhalten wurde. Bisher konnte die Säure noch nicht rein gewonnen werden, auch nicht durch Zersetzung des schwerlöslichen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Niederschläge bilden sich ausserdem mit Kupfer- und Silberlösungen. Wahrscheinlich liegt eine zweibasische Säure vor, die aus gebildeter

p-Xylylsäure durch die Behandlung mit Permanganat zum Teil entstanden ist.

Reduktion der Isolauronsäure.

1 g Isolauronsäure wird mit der hinreichenden Menge Sodalösung versetzt, mit Wasser verdünnt und hierzu allmählich bei Zimmertemperatur ungefähr 40 bis 50 g dreiprozentiges Natriumamalgam hinzugefügt unter beständigem Einleiten eines langsamen Stromes von Kohlensäure, da die Isolauronsäure, wie bereits angedeutet, durch freies Alkali leicht verändert wird. Nach etwa 24 Stunden ist alles Amalgam verbraucht, es wird die Flüssigkeit vom Quecksilber getrennt, wenn nötig, filtriert, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert. Da die neu entstandene Säure in Wasser äusserst löslich ist, ist es zweckmässig, die Flüssigkeit mit gepulvertem Ammoniumsulfat zu sättigen. Man erreicht auf diese Weise schon nach einmaligem Ausschütteln eine völlige Entziehung der organischen Säure. Der getrocknete Ätherauszug hinterlässt beim Verdunsten ein schwach gelblich gefärbtes Öl, das im Exsiccator nach mehreren Stunden erstarrt. Da der Schmelzpunkt häufig variierte, auch wenig scharf war, so lag die Vermutung nahe, dass ein Gemenge mehrerer Körper vorläge.

Es war zu erwarten, dass entweder durch Wasserstoffaddition an die ungesättigte Säure eine gesättigte Aldehyd- oder Ketoverbindung entstehen sollte oder dass eine Umwandlung in eine Oxysäure erfolgt war oder endlich beides gleichzeitig.

Dass sich in der That eine Oxysäure gebildet hatte, wurde alsbald bestätigt: Die Reduktionsflüssigkeit wurde nämlich nach dem Ansäuern noch etwa eine Stunde lang unter Rückfluss mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt und dann erst ausgeäthert. Dem Äther konnte durch Soda zwar eine Säure entzogen werden, es blieb

indessen noch ein Körper im Äther zurück, der sofort nach dem Verdunsten des Lösungsmittels schön seideglänzend krystallisierte und nach seinen Eigenschaften nur als ein Lacton angesprochen werden konnte. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 47—50°, wenig scharf. Leider liess sich der Körper nicht umkrystallisieren, da alle angewandten Mittel ihn mit grösster Leichtigkeit lösten. Die Analyse ergab Zahlen, welche annähernd auf die empirische Zusammensetzung $C_9H_{14}O_2$ stimmten, was einer Oxysäure $C_9H_{16}O_3$ entsprechen würde. Die Analyse des Lactons, das im Vacuum getrocknet, aber nicht umkrystallisiert war, ergab Folgendes:

0,1978 g Substanz lieferten 0,5018 g Kohlensäure und 0,1638 g Wasser.

Berechnet für $C_9H_{14}O_2$:	Gefunden:
C = 70,13 %	69,19 %
H = 9,09 %	9,20 %.

Der zu niedrige Kohlenstoffgehalt rührt vermutlich von kleinen Mengen Oxysäure her.

Die letztere erhielt ich als Barytsalz durch Kochen des Lactons mit Barytwasser am Rückflusskühler. Die aus dem Salze in Freiheit gesetzte Säure schmolz bei 143° und lässt sich aus wenig Wasser gut umkrystallisieren, während sie in Ligroin fast unlöslich ist. Das Barytsalz ist wie die Salze einiger Schwermetalle, wie Kupfer, Blei und Silber sehr wasserlöslich. Das Silbersalz fällt aus concentrierten Lösungen krystallinisch aus.

Eigentümlicher Weise verlief die Rückwärtsverwandlung der Säure in das Lacton nur schwierig und wenig Ausbeute gebend. Wahrscheinlich hängt dies von der Concentration etc. ab. Jedenfalls aber geht hieraus soviel hervor, dass weder eine α- oder β-Oxysäure, noch eine γ-Säure vorliegt, denn erstere geben überhaupt keine Lactone (die β-Säuren wenigstens sehr schwer)

und bei den letzteren überwiegt die Beständigkeit der Lactone die der zugehörigen Oxysäuren, da diese schon bei gewöhnlicher Temperatur mit wenig Schwefelsäure versetzt quantitativ in einigen Minuten Wasser abspalten. Vielleicht ist eine δ- oder wahrscheinlicher noch eine durch noch mehr Kohlenstoffatome getrennte Alkoholsäure im Vorliegenden vorhanden.

Ich wende mich jetzt zu der Säure, die dem Ätherauszug als Natronsalz entzogen wurde. Aus der angesäuerten Lösung konnte ich eine Säure isolieren, die nach dem üblichen Verfahren gewonnen und getrocknet, gleich wie das zuerst erhaltene Gemisch als Öl zurückbleibt und erst nach einiger Zeit langsam fest wurde.

Die Reinigung war ziemlich erschwert durch den Mangel an passenden Krystallisationsmitteln, da sich alle als ebenso leicht lösend erwiesen, wie oben beim Lacton. Endlich fand ich in dem Petroleumäther (am besten vom Siedepunkte 60—70°) ein einigermassen brauchbares Solvens. Nach längerem Stehen in der Kälte scheidet sich die neue Säure in warzenförmig angeordneten, weissen Krystallen aus vom Schmelzpunkt 80 bis 81°. Trotzdem nach wiederholtem Umkrystallisieren der Schmelzpunkt sich absolut nicht verändert hatte, ergab die Analyse immer Zahlen, die auf ein Gemenge zweier Säuren hinweist. Vermutlich ist ein Gemisch der Säuren $C_9H_{14}O_3$ und $C_9H_{16}O_3$ die Ursache der Fehler, doch gelang eine Trennung nicht. Einmal blieb beim Umkrystallisieren ein in Ligroin nicht löslicher Rückstand, der sich in Wasser löste und als identisch erwies mit der aus dem Lacton erhaltenen Oxysäure.

Die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Ligroin gereinigte Säure vom Schmelzpunkt 81° wurde im Vacuumexsiccator 24 Stunden getrocknet und verbrannt mit folgenden Resultaten:

I. 0,1835 g Substanz gaben 0,4240 g Kohlensäure und 0,1439 g Wasser,

II. 0,1802 g Substanz gaben 0,4151 g Kohlensäure und 0,1394 g Wasser,

III. 0,2073 g Substanz gaben 0,4782 g Kohlensäure und 0,1620 g Wasser.

IV. 0,1865 g Substanz gaben 0,4310 g Kohlensäure und 0,1452 g Wasser.

Berechnet für	Gefunden:			
$C_9H_{14}O_3$:	I.	II.	III.	IV.
C = 63,53 %	63,02 %	62,82 %	62,91 %	63,03 %
H = 8,23 %	8,71 %	8,59 %	8,68 %	8,65 %

Berechnet für $C_9H_{16}O_3$:

C = 62,71 %

H = 9,30 %.

Das Silbersalz der Säure ist insofern schwierig darstellbar, weil es leicht löslich ist, also durch wechselseitige Umsetzung aus anderen Salzen nicht erhalten werden kann, andererseits tritt beim Kochen der wässerigen Säurelösung mit Silbercarbonat leicht Schwärzung ein. Das Kalk- wie das Barytsalz sind ebenfalls leicht löslich, und nur aus ganz concentrierter Lösung krystallisiert letzteres aus. Aber auch so konnte ich keine einheitliche Säure gewinnen, wenigstens hatte sich der Schmelzpunkt nicht geändert.

Die Esterifikation hatte auch insofern nicht den gewünschten Erfolg, als schon der Methylester in einer Kältemischung flüssig ist und daher eine Reinigung illusorisch blieb. Das Amid aus dem Ester zu gewinnen mittelst alkoholischen Ammoniaks im Einschlussrohr bei 100 ° gelang nur teilweise, da der grösste Teil des Esters unverändert geblieben war.

Um die Säure vom Schmelzpunkt 80 ° in die höher schmelzende Oxysäure überzuführen oder wenigstens durch stärkere Reduktion ein einheitliches Produkt zu

erhalten, erwärmte ich etwas von der Säure mit viel Natriumamalgam und Wasser auf dem Wasserbade mehrere Stunden. Bei näherer Untersuchung zeigte sich, dass lediglich die ursprüngliche Säure vorhanden war.

Aus wenig Wasser krystallisierte die Säure beim Stehen über Schwefelsäure langsam aus, ohne dass auf diese Weise eine Trennung erzielt wurde.